

Rec'd PCT/PTO 14 JAN 2005



REC'D 03 APR 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 06 954.9

Anmeldetag: 19. Februar 2002

BEST AVAILABLE COPY

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von
4-Vinylcyclohexen, Ethylbenzol
und Styrol

IPC: C 07 C 2/46

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 06. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

vehner

BASF Aktiengesellschaft

19. Februar 2002
B02/0051 IB/XS/arw/vo

5 **Verfahren zur Herstellung von 4-Vinylcyclohexen, Ethylbenzol und Styrol**

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von 4-Vinylcyclohexen sowie von Ethylbenzol und von Styrol als Folgeprodukte des 4-Vinylcyclohexens.

Es ist bekannt, 4-Vinylcyclohexen durch Cyclodimerisierung von 1,3-Butadien in flüssiger Phase in Gegenwart von Cu(I)-Ionen enthaltenden Trägerkatalysatoren herzustellen. Das gebildete 4-Vinylcyclohexen kann in einer nachgeschalteten Dehydrierstufe zu Ethylbenzol dehydriert oder in Gegenwart von Sauerstoff direkt zu Styrol oxidehydriert werden.

US 5,196,621 offenbart ein Verfahren zur Butadien-Dimerisierung in flüssiger Phase an mit Cu(I)-Ionen imprägnierten Aluminosilicaten als Dimerisierungskatalysatoren, vorzugsweise an mit Cu(I)-Ionen imprägnierten Zeolithen wie Faujasit, Mordenit, Zeolith L, Zeolith omega und Zeolith beta. Ferner werden Cu(I)-Ionen enthaltende Tonminerale wie Montmorillonit und Cu(I)-Ionen enthaltende nicht-zeolithische amorphe Aluminiumoxid/Siliziumdioxid-Mischungen, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid als geeignete Katalysatoren genannt.

Butadien wird überwiegend durch thermische Spaltung (Cracken) gesättigter Kohlenwasserstoffe hergestellt, wobei üblicherweise von Naphtha als Rohstoff ausgegangen wird. Beim Cracken von Naphtha fällt ein Kohlenwasserstoff-Gemisch aus Methan, Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, Propen, Propin, Allen, Butenen, Butadien, Butinen, Methylallen, C₅- und höheren Kohlenwasserstoffen an. Störend bei der

Dimerisierung sind insbesondere acetylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Crackgas wie Acetylen, Propin, 1-Butin, 2-Butin, Butenin und Diacetylen. Schon Spuren dieser Verbindungen können den kupferhaltigen Dimerisierungskatalysator vergiften. Butine und Allene reagieren ebenfalls in einer Diels-Alder-Reaktion mit Butadien und führen zu Nebenproduktbildung. Probleme bereiten insbesondere die Butine, die sich von Butadien nur sehr schwer destillativ oder extraktiv abtrennen lassen. Daher ist es bei der Verwendung von Butadien aus Crackern erforderlich, der Butadien-Dimerisierung eine Hydrierstufe vorzuschalten, in der die Butine partiell zu den entsprechenden Butenen partiell hydriert werden.

10

Nachteilig ist ferner, dass beim Cracken von Naphtha oder anderen Kohlenwasserstoff-Gemischen ein komplexes Kohlenwasserstoff-Gemisch erzeugt wird. So fallen bei der Erzeugung von Butadien im Crackprozess zwangsläufig größere Mengen an Ethen oder Propen als Koppelprodukte an.

15

Aufgabe der Erfindung ist es, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von 4-Vinylcyclohexen, Ethylbenzol bzw. Styrol bereitzustellen, bei dem weniger Koppelprodukte anfallen. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, die Herstellung von 4-Vinylcyclohexen, Ethylbenzol und Styrol auf eine neue Rohstoffbasis zu stellen.

20

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von 4-Vinylcyclohexen mit den Schritten

25

(A) Bereitstellung eines n-Butan enthaltenden Einsatzgastroms,

(B) Einspeisung des n-Butan enthaltenden Einsatzgasstroms in eine Dehydrierzone, Dehydrierung von n-Butan zu Butadien, wobei ein Butadien, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls Nebenbestandteile enthaltender Produktstrom erhalten wird,

30

(C) Einspeisung des Produktstroms der Dehydrierung, gegebenenfalls nach Abtrennung von Nebenbestandteilen, in eine Dimerisierungszone und katalytische

Dimerisierung von Butadien, wobei ein 4-Vinylcyclohexen, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls nicht umgesetztes Butadien enthaltender Produktstrom erhalten wird

- 5 (D) Abtrennung von 4-Vinylcyclohexen aus dem Produktstrom der Dimerisierung und gegebenenfalls Rückführung von n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztem Butadien in die Dehydrierzone.

Bei der Dehydrierung von n-Butan werden keine acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe oder Allene in wesentlichen Mengen als Nebenprodukte gebildet. Somit kann eine partielle Hydrierung des bei der Butadien-Dimerisierung eingesetzten Gasgemischs entfallen.

15 In einem ersten Verfahrensteil A wird ein n-Butan enthaltender Einsatzgasstrom bereitgestellt. Üblicherweise wird dabei von an n-Butan reichen Gasgemischen wie liquefied petroleum gas (LPG) als Rohstoff ausgegangen. LPG enthält im wesentlichen C₂-C₅-Kohlenwasserstoffe. Die Zusammensetzung von LPG kann stark schwanken. Vorteilhafter Weise enthält das eingesetzte LPG mindestens 10 Gew.-% Butane.

- 20 In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Bereitstellung des n-Butan enthaltenden Dehydrier-Einsatzstromes die Schritte

(A1) Bereitstellung eines liquefied petroleum gas (LPG)-Stroms,

- 25 (A2) Abtrennung von Propan und gegebenenfalls Methan, Ethan und Pentanen aus dem LPG-Strom, wobei ein Butane enthaltender Strom erhalten wird,

- (A3) Abtrennung von iso-Butan aus dem Butane enthaltenden Strom, wobei der n-Butan enthaltende Einsatzgasstrom erhalten wird, und gegebenenfalls Isomerisierung des abgetrennten iso-Butans zu einem n-Butan/iso-Butan-Gemisch und Rückführung des n-Butan/iso-Butan-Gemischs in die iso-Butan-Abtrennung.
- 30

Die Abtrennung von Propan und gegebenenfalls Methan, Ethan erfolgt in einer oder mehreren üblichen Rektifizierkolonnen. Beispielsweise können in einer ersten Kolonne Leichtsieder (Methan, Ethan, Propan) über Kopf und in einer zweiten Kolonne Schwersieder (Pentane) am Kolonnensumpf abgetrennt werden. Es wird ein Butane (n-Butan und iso-Butan) enthaltender Strom erhalten, aus dem iso-Butan in einer üblichen Rektifizierkolonne abgetrennt wird. Der verbleibende, n-Butan enthaltende Strom als Einsatzgasstrom für die nachfolgende Butan-Dehydrierung eingesetzt werden.

Der abgetrennte iso-Butan-Strom wird vorzugsweise einer Isomerisierung unterworfen. Dazu wird der iso-Butan enthaltende Strom in einen Isomerisierungsreaktor eingespeist. Die Isomerisierung von iso-Butan zu n-Butan kann wie in GB-A 2 018 815 beschrieben durchgeführt werden. Es wird ein n-Butan/iso-Butan-Gemisch erhalten, das in die n-Butan/iso-Butan-Trennkolonne eingespeist wird.

In einem Verfahrensteil (B) wird n-Butan zu Butadien dehydriert.

Bevorzugt wird die Butan-Dehydrierung als nicht-oxidative katalytische Dehydrierung durchgeführt. Dabei wird Butan in einem Dehydrierreaktor an einem dehydrieraktiven Katalysator teilweise zu Butadien dehydriert. Daneben werden aus n-Butan 1-Buten und 2-Buten gebildet. Bei der Dehydrierung fallen neben Wasserstoff in geringen Mengen Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen an. Je nach Fahrweise der Dehydrierung können außerdem Kohlenstoffoxide (CO, CO₂), Wasser und Stickstoff im Produktgasgemisch der Butan-Dehydrierung enthalten sein. Daneben liegt im Produktgasgemisch nicht umgesetztes Butan vor.

Die katalytische Butan-Dehydrierung kann mit oder ohne sauerstoffhaltigem Gas als Co-Feed durchgeführt werden.

Die katalytische Butan-Dehydrierung kann grundsätzlich in allen aus dem Stand der Technik bekannten Reaktortypen und Fahrweisen durchgeführt werden. Eine vergleichsweise ausführliche Beschreibung von erfindungsgemäß geeigneten Dehydrierverfahren enthält auch „Catalytica® Studies Division, Oxidative

Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, USA).

Eine geeignete Reaktorform ist der Festbettrohr- oder Rohrbündelreaktor. Bei diesen
5 befindet sich der Katalysator (Dehydrierungskatalysator und, bei Arbeiten mit Sauerstoff
als Co-Feed, gegebenenfalls spezieller Oxidationskatalysator) als Festbett in einem
Reaktionsrohr oder in einem Bündel von Reaktionsrohren. Die Reaktionsrohre werden
üblicherweise dadurch indirekt beheizt, dass in dem die Reaktionsrohre umgebenden Raum
ein Gas, z.B. ein Kohlenwasserstoff wie Methan, verbrannt wird. Günstig ist es dabei,
10 diese indirekte Form der Aufheizung lediglich auf den ersten ca. 20 bis 30% der Länge der
Festbettschüttung anzuwenden und die verbleibende Schüttungslänge durch die im
Rahmen der indirekten Aufheizung freigesetzte Strahlungswärme auf die erforderliche
Reaktionstemperatur aufzuheizen. Übliche Reaktionsrohr-Innendurchmesser betragen etwa
10 bis 15 cm. Ein typischer Dehydrierrohrbündelreaktor umfasst ca. 300 bis 1000
15 Reaktionsrohre. Die Temperatur im Reaktionsrohrinneren bewegt sich üblicherweise im
Bereich von 300 bis 1200°C, vorzugsweise im Bereich von 600 bis 1000°C. Der
Arbeitsdruck liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 8 bar, häufig zwischen 1 und 2 bar bei
Verwendung einer geringen Wasserdampfverdünnung (analog dem BASF-Linde-
Verfahren zur Propan-Dehydrierung), aber auch zwischen 3 und 8 bar bei Verwendung
20 einer hohen Wasserdampfverdünnung (analog dem sogenannten „steam active reforming
process" (STAR-Prozess) zur Dehydrierung von Propan oder Butan von Phillips Petroleum
Co., siehe US 4,902,849, US 4,996,387 und US 5,389,342). Typische
Katalysatorbelastungen (GSHV) liegen bei 500 bis 2000 h⁻¹. Die Katalysatorgeometrie
kann beispielsweise kugelförmig oder zylindrisch (hohl oder voll) sein.

25 Die katalytische Butan-Dehydrierung kann auch, wie in Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11)
2313 beschrieben, heterogen katalysiert im Wirbelbett durchgeführt werden.
Zweckmäßigerweise werden dabei zwei Wirbelbetten nebeneinander betrieben, von denen
sich eines in der Regel im Zustand der Regenerierung befindet. Der Arbeitsdruck beträgt
30 typischerweise 1 bis 2 bar, die Dehydriertemperatur in der Regel 550 bis 600°C. Die für
die Dehydrierung erforderliche Wärme wird dabei in das Reaktionssystem eingebracht,
indem der Dehydrierkatalysator auf die Reaktionstemperatur vorerhitzt wird. Durch die

Zumischung eines Sauerstoff enthaltenden Co-Feeds kann auf die Vorerhitzer verzichtet werden, und die benötigte Wärme direkt im Reaktorsystem durch Verbrennung von Wasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff erzeugt werden. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Wasserstoff enthaltender Co-Feed zugemischt werden.

5

Die katalytische Butan-Dehydrierung kann mit oder ohne sauerstoffhaltigem Gas als Co-Feed in einem Hordenreaktor durchgeführt werden. Dieser enthält ein oder mehrere aufeinanderfolgende Katalysatorbetten. Die Anzahl der Katalysatorbetten kann 1 bis 20, zweckmäßigerweise 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 und insbesondere 1 bis 3 betragen. Die

10

Katalysatorbetten werden vorzugsweise radial oder axial vom Reaktionsgas durchströmt. Im allgemeinen wird ein solcher Hordenreaktor mit einem Katalysatorfestbett betrieben. Im einfachsten Fall sind die Katalysatorfestbetten in einem Schachtofenreaktor axial oder in den Ringspalten von zentrisch ineinander gestellten zylindrischen Gitterrosten angeordnet. Ein Schachtofenreaktor entspricht einer Horde. Die Durchführung der

15

Dehydrierung in einem einzelnen Schachtofenreaktor entspricht einer bevorzugten Ausführungsform, wobei mit sauerstoffhaltigem Co-Feed gearbeitet wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Dehydrierung in einem Hordenreaktor mit 3 Katalysatorbetten durchgeführt. Bei einer Fahrweise ohne sauerstoffhaltigem Gas als Co-Feed wird das Reaktionsgasgemisch im Hordenreaktor auf seinem Weg von einem

20

Katalysatorbett zum nächsten Katalysatorbett einer Zwischenerhitzung unterworfen, z.B. durch Überleiten über mit heißen Gasen erhitzte Wärmeaustauscherflächen oder durch Durchleiten durch mit heißen Brenngasen beheizte Rohre.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die katalytische Butan-Dehydrierung autotherm durchgeführt. Dazu wird dem Reaktionsgasgemisch der Butan-Dehydrierung in mindestens einer Reaktionszone zusätzlich Sauerstoff zugemischt und der in dem Reaktionsgasgemisch enthaltene Wasserstoff verbrannt, wodurch zumindest ein Teil der benötigten Dehydrierwärme in der mindestens einen Reaktionszone direkt in dem Reaktionsgasgemisch erzeugt wird. Ein

30

Merkmal der autothermen Fahrweise gegenüber einer sogenannten oxidativen Fahrweise ist beispielsweise das Vorhandensein von Wasserstoff im Austragsgas. Bei den

sogenannten oxidativen Verfahren wird kein freier Wasserstoff in wesentlichen Mengen gebildet.

Im allgemeinen wird die Menge des dem Reaktionsgasgemisch zugesetzten sauerstoffhaltigen Gas so gewählt, dass durch die Verbrennung des im Reaktionsgasgemisch vorhandenen Wasserstoffs und gegebenenfalls von im Reaktionsgasgemisch vorliegenden Kohlenwasserstoffen und/oder von in Form von Koks vorliegendem Kohlenstoff die für die Dehydrierung des Butans benötigte Wärmemenge erzeugt wird. Im allgemeinen beträgt die insgesamt zugeführte Sauerstoffmenge, bezogen auf die Gesamtmenge des Butans, 0,001 bis 0,5 mol/mol, bevorzugt 0,005 bis 0,2 mol/mol, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 mol/mol. Sauerstoff kann entweder als reiner Sauerstoff oder als sauerstoffhaltiges Gas im Gemisch mit Inertgasen eingesetzt werden. Die Inertgase und die resultierenden Verbrennungsgase wirken im allgemeinen zusätzlich verdünnend und fördern damit die heterogen katalysierte Dehydrierung.

Der zur Wärmeerzeugung verbrannte Wasserstoff ist der bei der katalytischen Butan-Dehydrierung gebildete Wasserstoff sowie gegebenenfalls dem Reaktionsgasgemisch als wasserstoffhaltiges Gas zusätzlich zugesetzter Wasserstoff. Vorzugsweise sollte soviel Wasserstoff zugegen sein, dass das Molverhältnis H_2/O_2 im Reaktionsgasgemisch unmittelbar nach der Einspeisung von Sauerstoff 2 bis 10 mol/mol beträgt. Dies gilt bei mehrstufigen Reaktoren für jede Zwischeneinspeisung von sauerstoffhaltigem und gegebenenfalls wasserstoffhaltigem Gas.

Die Wasserstoffverbrennung erfolgt katalytisch. Der eingesetzte Dehydrierungskatalysator katalysiert im allgemeinen auch die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe und von Wasserstoff mit Sauerstoff, so dass grundsätzlich kein von diesem verschiedener spezieller Oxidationskatalysator erforderlich ist. In einer Ausführungsform wird in Gegenwart eines oder mehrerer Oxidationskatalysatoren gearbeitet, die selektiv die Verbrennung von Wasserstoff zu Sauerstoff in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen katalysieren. Die Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff zu CO und CO_2 läuft dadurch nur in untergeordnetem Maße ab. Vorzugsweise liegen der Dehydrierungskatalysator und der Oxidationskatalysator in verschiedenen Reaktionszonen vor.

Bei mehrstufiger Reaktionsführung kann der Oxidationskatalysator in nur einer, in mehreren oder in allen Reaktionszonen vorliegen.

- 5 Bevorzugt ist der Katalysator, der selektiv die Oxidation von Wasserstoff katalysiert, an den Stellen angeordnet, an denen höhere Sauerstoffpartialdrucke herrschen als an anderen Stellen des Reaktors, insbesondere in der Nähe der Einspeisungsstelle für das sauerstoffhaltige Gas. Die Einspeisung von sauerstoffhaltigem Gas und/oder wasserstoffhaltigem Gas kann an einer oder mehreren Stelle des Reaktors erfolgen.

10

- In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine Zwischeneinspeisung von sauerstoffhaltigem Gas und von wasserstoffhaltigem Gas vor jeder Horde eines Hordenreaktors. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Einspeisung von sauerstoffhaltigem Gas und von wasserstoffhaltigem Gas vor jeder Horde außer der ersten Horde. In einer Ausführungsform ist hinter jeder Einspeisungsstelle eine Schicht aus einem speziellen Oxidationskatalysator vorhanden, gefolgt von einer Schicht aus dem Dehydrierungskatalysator. In einer weiteren Ausführungsform ist kein spezieller Oxidationskatalysator vorhanden. Die Dehydriertemperatur beträgt im allgemeinen 400 bis 1100 °C, der Druck im letzten Katalysatorbett des Hordenreaktors im allgemeinen 0,2 bis 5 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar. Die Belastung (GSHV) beträgt im allgemeinen 500 bis 2000 h⁻¹, bei Hochlastfahrweise auch bis zu 100 000 h⁻¹, bevorzugt 4000 bis 16 000 h⁻¹.

- Ein bevorzugter Katalysator, der selektiv die Verbrennung von Wasserstoff katalysiert, enthält Oxide oder Phosphate, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Oxiden oder Phosphaten von Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon oder Bismut. Ein weiterer bevorzugter Katalysator, der die Verbrennung von Wasserstoff katalysiert, enthält ein Edelmetall der VIII. oder I. Nebengruppe.

- 30 Die eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren weisen im allgemeinen einen Träger und eine Aktivmasse auf. Der Träger besteht dabei aus einem wärmebeständigen Oxid oder Mischoxid. Bevorzugt enthalten die Dehydrierungskatalysatoren ein Metalloxid, das

ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zirkondioxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Lanthanoxid, Ceroxid und deren Gemischen, als Träger. Bei den Gemischen kann es sich um physikalische Mischungen oder auch um chemische Mischphasen wie Magnesium- oder Zinkaluminiumoxid-Mischstrukturen handeln. Bevorzugte Träger sind Zirkondioxid und/oder Siliziumdioxid, besonders bevorzugt sind Gemische aus Zirkondioxid und Siliziumdioxid.

Die Aktivmasse der Dehydrierungskatalysatoren enthalten im allgemeinen ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Platin und/oder Palladium, besonders bevorzugt Platin. Darüber hinaus können die Dehydrierungskatalysatoren ein oder mehrere Elemente der I. und/oder II. Hauptgruppe aufweisen, bevorzugt Kalium und/oder Cäsium. Weiterhin können die Dehydrierungskatalysatoren ein oder mehrere Elemente der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden enthalten, bevorzugt Lanthan und/oder Cer. Schließlich können die Dehydrierungskatalysatoren ein oder mehrere Elemente der III. und/oder IV. Hauptgruppe aufweisen, bevorzugt ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe bestehend aus Bor, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn und Blei, besonders bevorzugt Zinn.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Dehydrierungskatalysator mindestens ein Element der VIII. Nebengruppe, mindestens ein Element der I. und/oder II. Hauptgruppe, mindestens ein Element der III. und/oder IV. Hauptgruppe und mindestens ein Element der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden.

Beispielsweise können erfindungsgemäß alle Dehydrierkatalysatoren eingesetzt werden, die in den WO 99/46039, US 4,788,371, EP-A 705 136, WO 99/29420, US 5,220,091, US 5,430,220, US 5,877,369, EP 0 117 146, DE-A 199 37 106, DE-A 199 37 105 und DE-A 199 37 107 offenbart werden. Besonders bevorzugte Katalysatoren für die vorstehend beschriebenen Varianten der autothermen Butan-Dehydrierung sind die Katalysatoren gemäß den Beispiel 1, 2, 3 und 4 der DE-A 199 37 107.

Die Butan-Dehydrierung wird bevorzugt in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt. Der zugesetzte Wasserdampf dient als Wärmeträger und unterstützt die Vergasung von

organischen Ablagerungen auf den Katalysatoren, wodurch der Verkokung der Katalysatoren entgegengewirkt und die Standzeit des Katalysators erhöht wird. Dabei werden die organischen Ablagerungen in Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgewandelt.

5 Der Dehydrierungskatalysators kann in an sich bekannter Weise regeneriert werden. So kann dem Reaktionsgasgemisch Wasserdampf zugesetzt werden oder von Zeit zu Zeit ein Sauerstoff enthaltendes Gas bei erhöhter Temperatur über die Katalysatorschüttung geleitet werden und der abgeschiedene Kohlenstoff abgebrannt werden.

10 Bei der Butan-Dehydrierung wird ein Gasgemisch erhalten, das neben Butadien, 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztem n-Butan Nebenbestandteile enthält. Übliche Nebenbestandteile sind Wasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff, CO und CO₂, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen. Die Zusammensetzung des die Dehydrierstufe verlassenden Gasgemischs kann abhängig von der Fahrweise der Dehydrierung stark
15 variieren. So wird bei Durchführung der bevorzugten autothermen Dehydrierung unter Einspeisung von Sauerstoff und zusätzlichem Wasserstoff das Produktgasgemisch einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasser und Kohlenstoffoxiden aufweisen. Bei Fahrweisen ohne Einspeisung von Sauerstoff wird das Produktgasgemisch der Dehydrierung einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserstoff aufweisen.

20

Der Produktgasstrom der autothermen Butan-Dehydrierung enthält typischerweise 1 bis 15 Vol.-% Butadien, 1 bis 15 Vol.-% 1-Buten, 1 bis 20 Vol.-% 2-Buten, 20 bis 70 Vol.-% Butan, 5 bis 70 Vol.-% Wasserdampf, 0 bis 5 Vol.-% leichtsiedene Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen), 0 bis 30 Vol.-% Wasserstoff, 0 bis 30 Vol.-%
25 Stickstoff und 0 bis 5 Vol.-% Kohlenstoffoxide.

30

Nach Verlassen des Dehydrierreaktors wird das heiße Gasgemisch, dessen Temperatur in der Regel von 500 bis 650 °C beträgt, üblicherweise mit Wasser abgekühlt. Dabei werden Wasserdampf und gegebenenfalls hochsiedende organische Nebenbestandteile
auskondensiert. Die in dem Dehydriergasgemisch neben Butadien, n-Butan, 1-Buten und 2-Buten enthaltenen leichtsiedenden Nebenbestandteile wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid,

Kohlendioxid, Stickstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen werden üblicherweise vor der Butadien-Dimerisierung von den C₄-Kohlenwasserstoffen abgetrennt.

Die Abtrennung der leichtsiedenden Nebenbestandteile kann durch übliche Rektifikation
5 erfolgen.

Die Abtrennung der leichtsiedenden Nebenbestandteile kann auch in einem Absorptions-/Desorptions-Cyclus mittels eines hochsiedenden Absorptionsmittels erfolgen. Auf diese Weise werden im wesentlichen alle leichtsiedenden Nebenbestandteile (Stickstoff, Argon,
10 Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethen Propan, Propen, Kohlenstoffoxide, Sauerstoff) aus dem Produktgasstrom der Butan-Dehydrierung abgetrennt.

Dazu werden in einer Absorptionsstufe die C₄-Kohlenwasserstoffe in einem inerten Absorptionsmittel absorbiert, wobei ein mit den C₄-Kohlenwasserstoffen beladenes
15 Absorptionsmittel und ein die übrigen Nebenbestandteile enthaltendes Abgas erhalten werden. In einer Desorptionsstufe werden die C₄-Kohlenwasserstoff und Spuren von Nebenbestandteilen aus dem Absorptionsmittel wieder freigesetzt.

In der Absorptionsstufe eingesetzte inerte Absorptionsmittel sind im allgemeinen
20 hochsiedende unpolare Lösungsmittel, in denen das abzutrennende Kohlenwasserstoff-Gemisch eine deutlich höhere Löslichkeit als die übrigen Bestandteile der Produktgasmischung aufweisen. Die Absorption kann durch einfaches Durchleiten der Produktgasmischung durch das Absorptionsmittel erfolgen. Sie kann aber auch in Kolonnen oder in Rotationsabsorbern erfolgen. Dabei kann im Gleichstrom, Gegenstrom
25 oder Kreuzstrom gearbeitet werden. Geeignete Absorptionskolonnen sind z.B. Bodenkolonnen mit Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebböden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z.B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen aber auch Riesel- und Sprühtürme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht-
30 und Dünnschichtabsorber sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht.

Geeignete Absorptionsmittel sind vergleichsweise unpolare organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische C_8 - bis C_{18} -Alkene, oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie die Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, oder Ether mit sperrigen Gruppen, oder Gemische dieser Lösungsmittel, wobei diesen ein polares Lösungsmittel wie 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt sein kann. Geeignete Absorptionsmittel sind weiterhin Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen C_1 - C_8 -Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Biphenyl und Diphenylether, deren Chlorderivate sowie Triarylalkene. Ein geeignetes Absorptionsmittel ist ein Gemisch aus Biphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyl®. Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%. Geeignete Absorptionsmittel sind ferner Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Hexadecane, Heptadecane und Octadecane oder aus Raffinerieströmen gewonnene Fraktionen, die als Hauptkomponenten die genannten linearen Alkane enthalten.

Zur Desorption wird das beladene Absorptionsmittel erhitzt und/oder auf einen niedrigeren Druck entspannt. Alternativ dazu kann die Desorption auch durch Strippung oder in einer Kombination von Entspannung, Erhitzen und Strippung in einem oder mehreren Verfahrensschritten erfolgen. Das in der Desorptionsstufe regenerierte Absorptionsmittel wird in die Absorptionsstufe zurückgeführt.

Der verbleibende, im wesentlichen aus Butadien, n-Butan, 1-Buten und 2-Buten bestehende Strom wird der Dimerisierung zugeführt.

In einem sich anschließenden Verfahrensteil (C) wird Butadien katalytisch zu 4-Vinylcyclohexen dimerisiert.

Die Butadien-Dimerisierung kann in flüssiger Phase an einem Kupfer enthaltenden Katalysator durchgeführt werden. Geeignete Dimerisierungskatalysatoren sind mit $Cu(I)$ -Ionen imprägnierte Aluminosilicate, beispielsweise mit $Cu(I)$ -Ionen imprägnierte Zeolithe

wie Faujasit, Mordenit, Zeolith L, Zeolith omega und Zeolith beta, wie sie in US 5,196,621 beschrieben sind. Geeignete Träger sind auch Tonminerale wie Montmorillonit, nicht-zeolithische amorphe Aluminiumoxid/Siliziumdioxid-Mischungen, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid.

5

Die Butadien-Dimerisierung kann in allen üblichen Reaktionsapparaten in Festbett- oder Suspensionsfahrweise durchgeführt werden, beispielsweise in Rohrreaktoren, kontinuierlich betriebenen Rührkesseln oder Rührkesselkaskaden. Die Reaktionstemperatur beträgt typischerweise von 70 bis 170 °C, vorzugsweise von 100 bis 130 °C, der Reaktionsdruck von 7 bis 70 bar, vorzugsweise von 20 bis 35 bar.

10

Bei der Butadien-Dimerisierung wird mit hoher Selektivität 4-Vinylcyclohexen gebildet. 1-Buten und 2-Buten, aber auch gegebenenfalls in Spuren vorhandenes Propen, reagieren unter den Reaktionsbedingungen im allgemeinen nicht, da sie über keine für die Diels-Alder-Reaktion aktivierte Doppelbindung verfügen.

15

Die Butadien-Dimerisierung kann auch, wie in EP-A 0 397 266 beschrieben, in flüssiger Phase in einem geeigneten Lösungsmittel mit Eisen-, Kobalt- oder Nickelnitrosylchlorid in Gegenwart von Kohlenmonoxid und Zinn, Zink, Mangan und/oder Magnesium durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Ethylenglykol- oder Diethylenglykoldialkylether, Tetrahydrofuran oder Acetonitril. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen von 20 bis 175 °C, der Reaktionsdruck von 1 bis 70 bar. Gebildetes Vinylcyclohexen kann anschließend von dem Lösungsmittel destillativ abgetrennt werden.

20

In einem weiteren Verfahrensteil (D) wird aus dem Austragsstrom der Butadien-Dimerisierung 4-Vinylcyclohexen abgetrennt. Die Abtrennung kann in einer üblichen Rektifizierkolonne erfolgen. Dabei wird im allgemeinen ein Strom aus rohem 4-Vinylcyclohexen, das in geringen Mengen C₈-Nebenprodukte enthalten kann, und ein C₄-Strom, enthaltend n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztes Butadien, gewonnen. Der C₄-Strom kann in die n-Butan-Dehydrierung zurückgeführt werden.

25

30

Das gewonnene 4-Vinylcyclohexen kann, gegebenenfalls nach vorheriger Aufreinigung, anschließend zu Ethylbenzol dehydriert oder aber in Gegenwart von Sauerstoff zu Styrol oxidehydriert werden.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Ethylbenzol mit den Schritten (A), (B), (C) und (D), wie obenstehend beschrieben, und dem zusätzlichen Schritt

10 (E) Einspeisung von 4-Vinylcyclohexen in eine weitere Dehydrierzone und katalytische Dehydrierung zu Ethylbenzol oder Oxidehydrierung in Gegenwart von Sauerstoff zu Styrol.

Die Dehydrierung von 4-Vinylcyclohexen zu Ethylbenzol kann, wie in WO 94/01385 beschrieben, in der Gasphase an Magnesiumoxid, Zinkoxid, Calciumoxid, Strontiumoxid
15 oder Bariumoxid als Katalysator durchgeführt werden. Die Dehydrierung kann in einer Vielzahl von geeigneten Reaktoren durchgeführt werden, wie kontinuierlich betriebenen Festbett- oder Wirbelbettreaktoren. Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen von 400 bis 625 °C, bevorzugt von 450 bis 600 °C, der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen von 1 bis 25 bar, vorzugsweise von 1 bis 10 bar.

20

Die Dehydrierung von 4-Vinylcyclohexen zu Ethylbenzol kann auch, wie in US 3,903,185 beschrieben, bei einer Temperatur von 350 bis 450°C und einem Druck von 2,5 bis 30 bar
in Gegenwart von Wasserstoff an einem Katalysator, der ein oder mehrere Elemente der VI. bis VIII. Nebengruppe oder deren Oxide auf einem Aluminiumoxid-Träger enthält,
25 durchgeführt werden. Bevorzugte Katalysatoren sind Rhenium, Palladium und/oder Platin auf Aluminiumoxid und Kobaltoxid/Molybdänoxid auf Aluminiumoxid.

Die Dehydrierung von 4-Vinylcyclohexen zu Ethylbenzol kann weiterhin, wie in US 4,029,715 beschrieben, bei 400 °C und Atmosphärendruck in Gegenwart eines Inertgases
30 wie Wasserdampf oder Stickstoff an Kobaltmolybdat/Kaliumoxid auf Aluminiumoxid als Katalysator durchgeführt werden.

Die Dehydrierung von 4-Vinylcyclohexen zu Ethylbenzol kann ferner in der Gasphase bei Atmosphärendruck und Temperaturen um 300 °C an Palladium auf Magnesiumoxid als Katalysator durchgeführt werden.

- 5 Bei der Dehydrierung wird ein rohes Ethylbenzol erhalten, das als Nebenbestandteile nicht umgesetztes 4-Vinylcyclohexan und Ethylcyclohexan als Nebenprodukt enthalten kann.

Das bei der Butadien-Dimerisierung gebildete 4-Vinylcyclohexen kann auch in Gegenwart von Sauerstoff direkt zu Styrol dehydriert werden. Entsprechende Verfahren sind
10 beispielsweise in US 3,502,736 und DE-A 2 612 082 beschrieben.

In einer Abwandlung des zuvor beschriebenen Verfahrens wird die Dehydrierung von 4-Vinylcyclohexen zu Styrol gemeinsam mit der n-Butan-Dehydrierung durchgeführt. Damit entfällt auch die Abtrennung von 4-Vinylcyclohexen aus dem Produktstrom der
15 Dimerisierung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Styrol mit den Schritten

20 (A) Bereitstellung eines n-Butan enthaltenden Einsatzgasstromes,

(B') Einspeisung des n-Butan enthaltenden Einsatzgasstromes und eines 4-Vinylcyclohexen enthaltenden Gasstroms in eine Dehydrierzone und gemeinsame Dehydrierung in Gegenwart von Sauerstoff von n-Butan und 4-Vinylcyclohexen,
25 wobei ein Styrol, Butadien, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten, gegebenenfalls Ethylbenzol und weitere Nebenbestandteile enthaltender Produktstrom erhalten wird,

(C') Abtrennung von Styrol und gegebenenfalls Ethylbenzol und weiterer hochsiedender Nebenbestandteile aus dem Produktstrom der Dehydrierung,
30

(D') Einspeisung des Butadien, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten enthaltenden Stroms in eine Dimerisierungszone und katalytische Dimerisierung von Butadien, wobei ein 4-

- 16 -

Vinylcyclohexen, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls nicht umgesetztes Butadien enthaltender Produktstrom erhalten wird,

(E') Gewinnung des 4-Vinylcyclohexen enthaltenden Gasstroms aus dem Produktstrom der Dimerisierung und Einspeisung in die Dehydrierzone.

Weitere hochsiedende Nebenbestandteile, die bei der Dehydrierung gebildet werden können und gemeinsam mit Styrol und gegebenenfalls Ethylbenzol abgetrennt werden, sind Xylole, Toluol und Benzol.

Für die gemeinsame Dehydrierung von n-Butan und 4-Vinylcyclohexen in Gegenwart von Sauerstoff sind diejenigen der zuvor beschriebenen Dehydrierkatalysatoren geeignet, die ein Edelmetall der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Platin und/oder Palladium, auf einem Träger enthalten. Daneben können die Dehydrierungskatalysatoren ein oder mehrere Elemente der I. und/oder II. Hauptgruppe, bevorzugt Kalium und/oder Cäsium, ein oder mehrere Elemente der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden, bevorzugt Lanthan und/oder Cer, ein oder mehrere Elemente der III. und/oder IV. Hauptgruppe aufweisen, bevorzugt Bor, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn und/oder Blei, besonders bevorzugt Zinn enthalten.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren werden nachstehend mit Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert.

Figur 1 zeigt das Verfahrensfließbild einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren. Ein Einsatzstrom 1 aus liquefied petroleum gas (LPG), das im wesentlichen aus Propan, n-Butan und iso-Butan besteht, wird einer Rektifizierkolonne 2 zugeführt und in einen Strom 3 aus im wesentlichen Propan und gegebenenfalls Methan und Ethan und einen Strom 4 aus im wesentlichen n-Butan und iso-Butan aufgetrennt. In der Rektifizierkolonne 5 wird das Butan-Gemisch in iso-Butan 6 und n-Butan 9 aufgetrennt, wobei iso-Butan in dem Isomerisierungsreaktor 7 zu einem n-Butan/iso-Butan-Gemisch 8 isomerisiert wird, das in die Rektifizierkolonne 5 zurückgespeist wird.

n-Butan wird als Einsatzgasstrom 9 in den Dehydrierreaktor 11 eingespeist, der vorzugsweise unter autothermalen Bedingungen unter Zuspelung von Sauerstoff oder Luft als Co-Feed 10 betrieben wird. Der den Dehydrierreaktor verlassende Produktgasstrom 12, der neben Butadien, 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztem n-Butan Nebenprodukte wie Wasserstoff, Kohlenstoffoxide, Stickstoff, Wasserdampf, Methan, Ethan, Ethen, Propan und/oder Propen enthält, wird nach Vorkühlung in Wärmetauschern in der Kühl- und Kondensationseinheit 13, beispielsweise einem Wasserrieselbett oder einem Fallfilmkondensator, soweit abgekühlt, dass Wasser und hochsiedende organische Nebenprodukte auskondensieren, die als Strom 14 aus dem Verfahren ausgeschleust werden. Die nicht auskondensierten Produktgasbestandteile werden als Strom 15 der Trennstufe 16 zugeführt, in der eine Abtrennung von Leichtsiedern und nicht kondensierbaren Nebenbestandteilen 17 (eine oder bevorzugt mehrere Komponenten aus der Gruppe Wasserstoff, Kohlenstoffoxide, Stickstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen) stattfindet. Die Trennstufe 16 kann als Rektifizierkolonne oder als Absorptions/Desorptionseinheit ausgestaltet sein. Der die C₄-Produkte der Dehydrierung und nicht umgesetztes n-Butan enthaltende Strom 18 wird dem Dimerisierungsreaktor 19 zugeführt, der einstufig oder mehrstufig sein kann. Der den Dimerisierungsreaktor verlassende Produktstrom 20 wird in der Rektifizierkolonne 21 in einen Strom 22 aus rohem 4-Vinylcyclohexen 22 und einen n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls nicht umgesetztes Butadien enthaltenden Strom 23 aufgetrennt. Dieser wird in den Dehydrierreaktor 11 zurückgeführt. Optional kann ein Teilstrom 24 abgetrennt werden, der in auf Buten basierenden Verfahren wie der Maleinsäureanhydrid-Darstellung, der Oxo-Synthese, der Butendimerisierung, -trimerisierung und -metathese eingesetzt werden kann.

Figur 2 zeigt das Verfahrensfliessbild einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem in Figur 1 dargestellten Verfahren im wesentlichen dadurch, dass der Butadien-Dimerisierung die Dehydrierung des gebildeten 4-Vinylcyclohexens folgt. Der in der Rektifizierkolonne 21 gewonnene Strom 22 aus rohem 4-Vinylcyclohexen wird optional in der Rektifizierkolonne 25 einer weiteren Aufreinigung unterworfen, wobei ein Strom aus Schwersiedern 26 abgetrennt wird. Der Strom 27 aus aufgereinigtem 4-Vinylcyclohexen wird dem Dehydrierreaktor 29 zugeführt, wo in Gegenwart von Wasserstoff 35 und

Wasserdampf 28 die Dehydrierung zu Ethylbenzol stattfindet. Optional kann ein Seitenstrom 41 aus 4-Vinylcyclohexan abgezogen und der katalytischen Oxidehydrierung zu Styrol oder einer anderen Verwendung zugeführt werden. Der Produktstrom der 4-Vinylcyclohexen-Dehydrierung wird in der Kühl- und Kondensationseinheit 31 mit Wasser abgekühlt, wobei ein Strom 32 aus wässriger Phase und ein Strom 33 aus rohem Ethylbenzol anfällt. Der bei der 4-Vinylcyclohexen-Dehydrierung gebildete Wasserstoff, der mit CO, CO₂, Methan, Ethan und Stickstoff verunreinigt sein kann ("Dehydrier-Wasserstoff"), kann zum Teil als Teilstrom 35 in den Dehydrierreaktor 29 zurückgeführt und zum Teil als Teilstrom 34 in den Dehydrierreaktor 11 zurückgeführt werden. Optional kann ein Teilstrom 36 der in der Trennstufe 16 abgetrennten C₄-Produkte einer weiteren Trennstufe 37 zugeführt werden und dort in einen Strom 39 aus 1-Buten, 2-Buten und n-Butan und einen Strom 38 aus Butadien aufgetrennt werden. Von dem Strom 38 kann ein Teilstrom 40 des Butadiens einer anderen Verwendung zugeführt werden. Der Strom 39 kann zumindest teilweise in den Dehydrierreaktor zurückgeführt werden, wobei ein Teilstrom 42 einer anderen Verwendung zugeführt werden kann.

Figur 3 zeigt das Verfahrensfließbild einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem in Figur 1 dargestellten Verfahren im wesentlichen dadurch, dass der den Dimerisierungsreaktor verlassende Produktstrom 20 aus 4-Vinylcyclohexen, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls nicht umgesetztem Butadien in den Dehydrierreaktor 11 eingespeist wird, in dem gemeinsam n-Butan zu Butadien und 4-Vinylcyclohexen zu Styrol dehydriert werden. Entsprechend werden in der Kühl- und Kondensationseinheit 13 Wasserdampf und Styroldampf aus dem Produktgasgemisch 12 der Dehydrierung auskondensiert, als wässrig/organisches Gemisch 14 dem Phasenseparator 21 zugeführt und dort in eine wässrige Phase 22 und eine organische Phase 23 aus rohem Styrol aufgetrennt. Optional kann ein Teil des in dem Dimerisierungsreaktor 19 erhaltenen Produktgemischs als Strom 24 einer Rektifizierkolonne 25 zugeführt werden, wo ein Strom 26 aus C₄-Kohlenwasserstoffen abgetrennt und einer anderen Verwendung zugeführt werden kann. Der verbleibende Strom 27 aus 4-Vinylcyclohexan wird dem Dehydrierreaktor 11 zugeführt.

BASF Aktiengesellschaft

19. Februar 2002
B02/0051 IB/XS/arw/vo**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Vinylcyclohexen mit den Schritten

10

(A) Bereitstellung eines n-Butan enthaltenden Einsatzgastroms,

(B) Einspeisung des n-Butan enthaltenden Einsatzgasstroms in eine Dehydrierzone, Dehydrierung von n-Butan zu Butadien, wobei ein Butadien, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls Nebenbestandteile enthaltender Produktstrom erhalten wird,

15

(C) Einspeisung des Produktstroms der Dehydrierung, gegebenenfalls nach Abtrennung von Nebenbestandteilen, in eine Dimerisierungszone und katalytische Dimerisierung von Butadien, wobei ein 4-Vinylcyclohexen, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls nicht umgesetztes Butadien enthaltender Produktstrom erhalten wird,

20

(D) Abtrennung von 4-Vinylcyclohexen aus dem Produktstrom der Dimerisierung und gegebenenfalls Rückführung von n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztem Butadien in die Dehydrierzone.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereitstellung des n-Butan enthaltenden Dehydrier-Einsatzstromes die Schritt umfasst

30

(A1) Bereitstellung eines liquefied petroleum gas (LPG)-Stroms,

(A2) Abtrennung von Propan und gegebenenfalls Methan, Ethan und Pentanen aus dem LPG-Strom, wobei ein Butane enthaltender Strom erhalten wird,

35

(A3) Abtrennung von iso-Butan aus dem Butane enthaltenden Strom, wobei der n-Butan enthaltende Einsatzgasstrom erhalten wird, und gegebenenfalls Isomerisierung des abgetrennten iso-Butans zu einem n-Butan/iso-Butan-

Gemisch und Rückführung des n-Butan/iso-Butan-Gemischs in die iso-Butan-Abtrennung.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die n-Butan-Dehydrierung als autotherme katalytische Dehydrierung durchgeführt wird.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Dimerisierung eine Abtrennung von Nebenbestandteilen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, aus dem Produktstrom der Dehydrierung durchgeführt wird.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung von Ethylbenzol mit den Schritten (A), (B), (C) und (D), wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert, und dem zusätzlichen Schritt
- (E) Einspeisung von 4-Vinylcyclohexen in eine weitere Dehydrierzone und katalytische Dehydrierung zu Ethylbenzol oder Oxidehydrierung in Gegenwart von Sauerstoff zu Styrol.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung von Styrol mit den Schritten
- (A) Bereitstellung eines n-Butan enthaltenden Einsatzgasstromes,
- (B') Einspeisung des n-Butan enthaltenden Einsatzgasstromes und eines 4-Vinylcyclohexen enthaltenden Gasstroms in eine Dehydrierzone und gemeinsame Dehydrierung von n-Butan und 4-Vinylcyclohexen, wobei ein Styrol, Butadien, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls Ethylbenzol sowie weitere Nebenbestandteile enthaltender Produktstrom erhalten wird,
- 30 (C') Abtrennung von Styrol und gegebenenfalls von Ethylbenzol sowie von weiteren hochsiedenden Nebenbestandteilen aus dem Produktstrom der Dehydrierung,
- 35 (D') Einspeisung des Butadien, n-Butan, 1-Buten und 2-Buten enthaltenden Stroms in eine Dimerisierungszone und katalytische Dimerisierung von Butadien, wobei ein 4-Vinylcyclohexen, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und

gegebenenfalls nicht umgesetztes Butadien enthaltender Produktstrom erhalten wird,

(E') Gewinnung des 4-Vinylcyclohexen enthaltenden Gasstroms aus dem Produktstrom der Dimerisierung und Einspeisung in die Dehydrierzone.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die gemeinsame Dehydrierung von n-Butan und 4-Vinylcyclohexen in Gegenwart eines Dehydrierkatalysators durchgeführt wird, der ein Edelmetall der VIII. Nebengruppe und daneben gegebenenfalls ein oder mehrere Elemente der I. und/oder II. Hauptgruppe, ein oder mehrere Elemente der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden, ein oder mehrere Elemente der III. und/oder IV. Hauptgruppe, auf einem Träger enthält.

BASF Aktiengesellschaft

19. Februar 2002
B02/0051 IB/XS/arw**Zusammenfassung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Vinylcyclohexen mit den Schritten

10

- (A) Bereitstellung eines n-Butan enthaltenden Einsatzgastroms,
- (B) Einspeisung des n-Butan enthaltenden Einsatzgastroms in eine Dehydrierzone, Dehydrierung von n-Butan zu Butadien, wobei ein Butadien, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls Nebenbestandteile enthaltender Produktstrom erhalten wird,
- (C) Einspeisung des Produktstroms der Dehydrierung, gegebenenfalls nach Abtrennung von Nebenbestandteilen, in eine Dimerisierungszone und katalytische Dimerisierung von Butadien, wobei ein 4-Vinylcyclohexen, n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und gegebenenfalls nicht umgesetztes Butadien enthaltender Produktstrom erhalten wird,
- (D) Abtrennung von 4-Vinylcyclohexen aus dem Produktstrom der Dimerisierung und gegebenenfalls Rückführung von n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztem Butadien in die Dehydrierzone.

15

20

(Figur 1)

Fig. 1

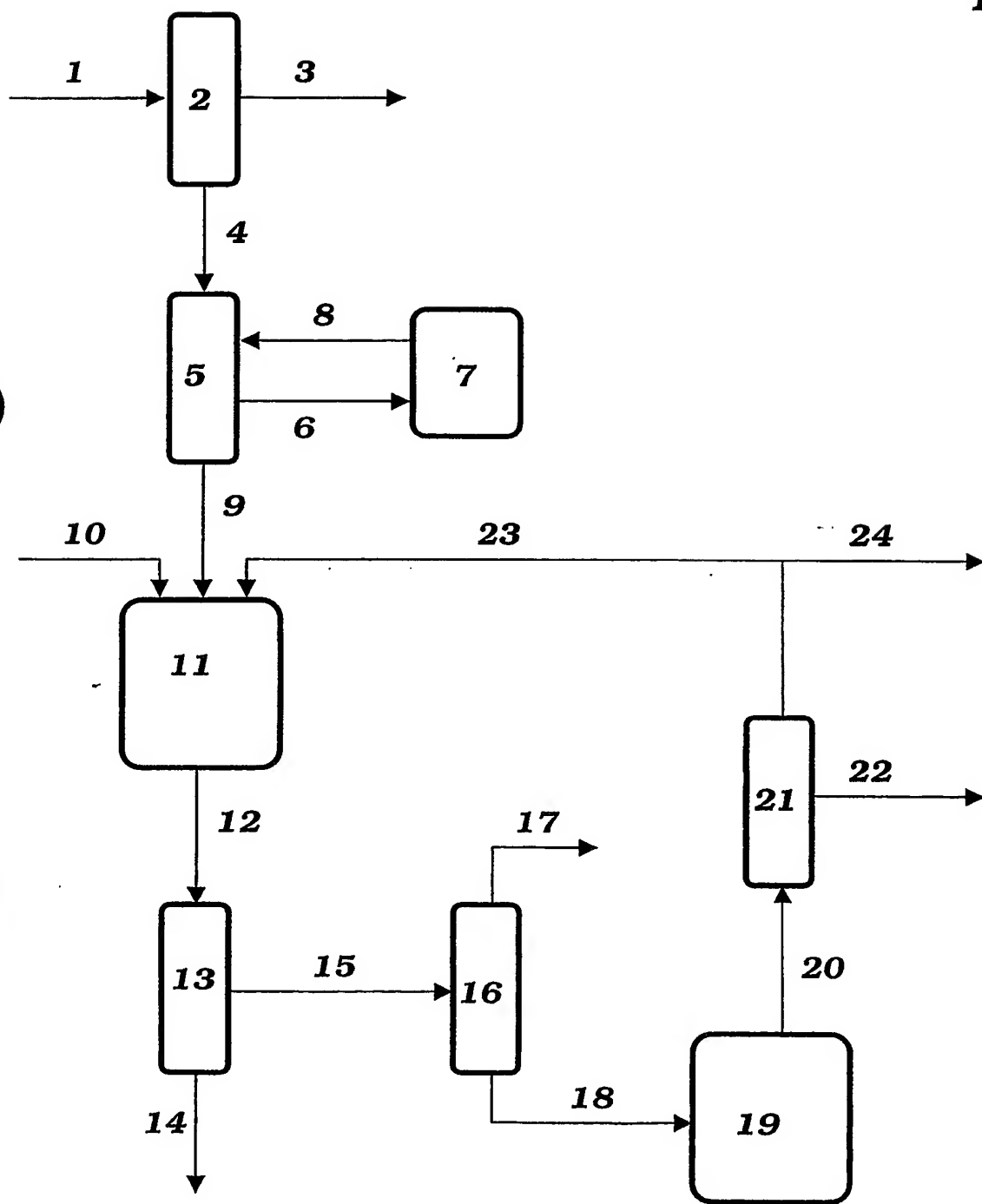


Fig. 1

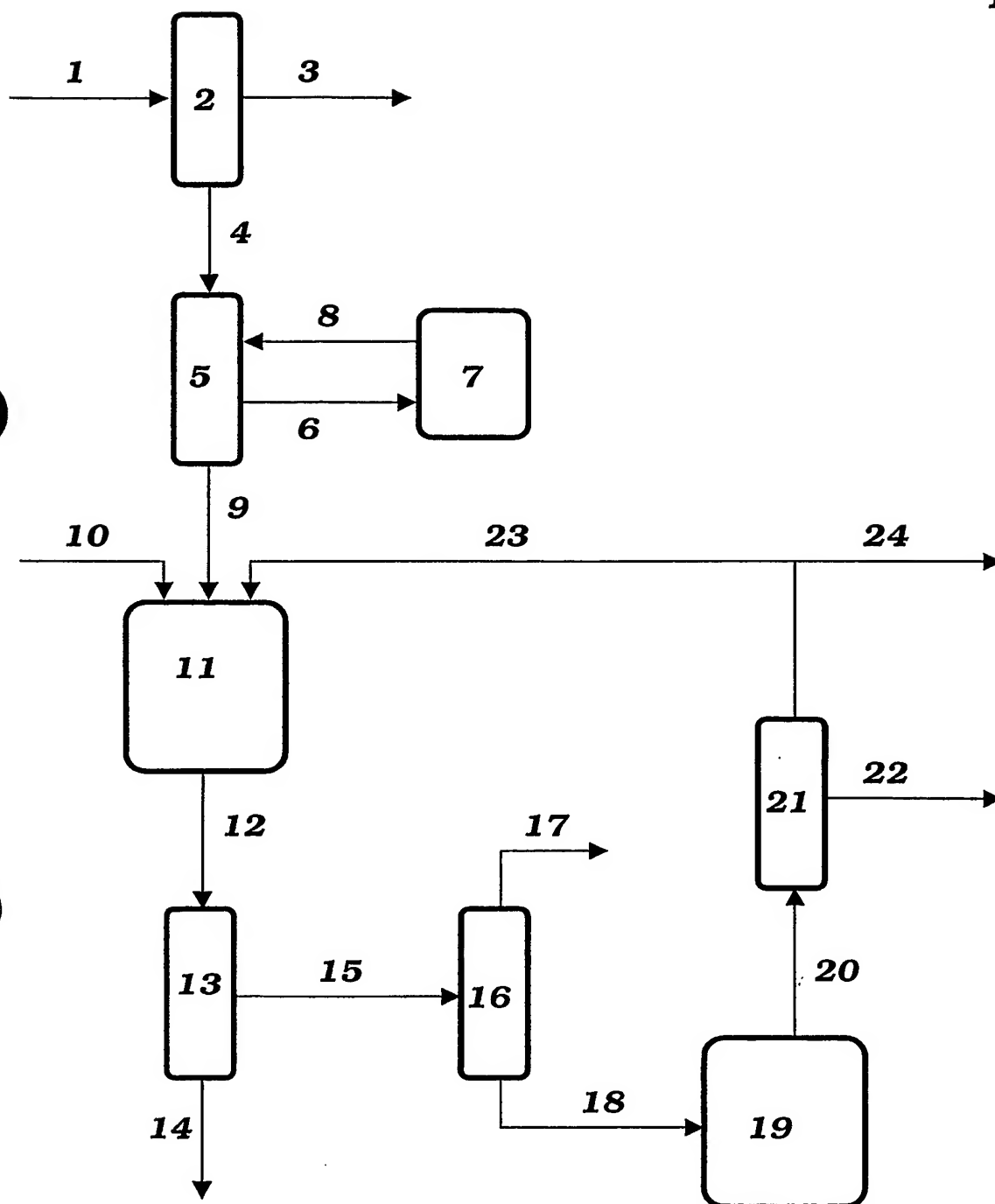


Fig. 2

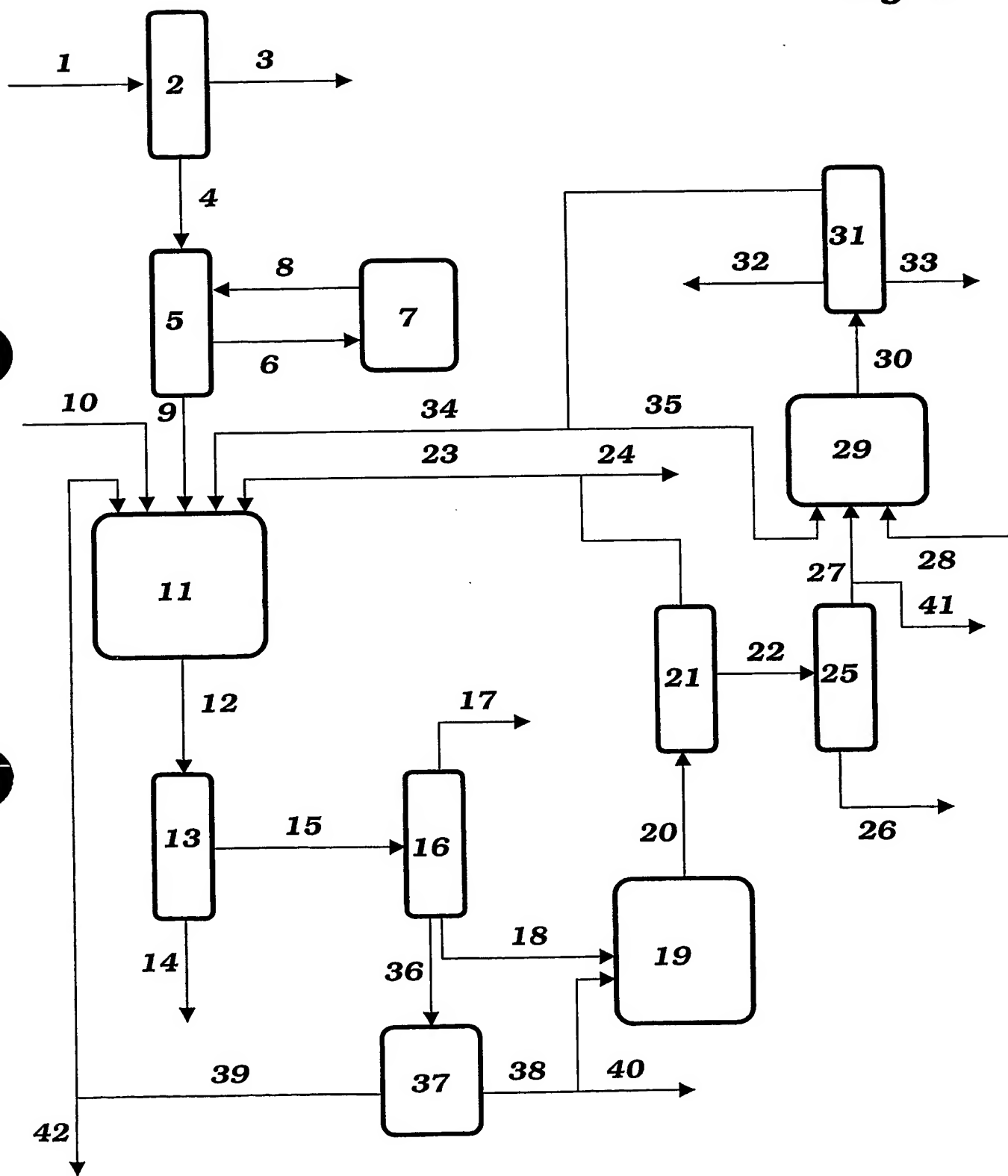
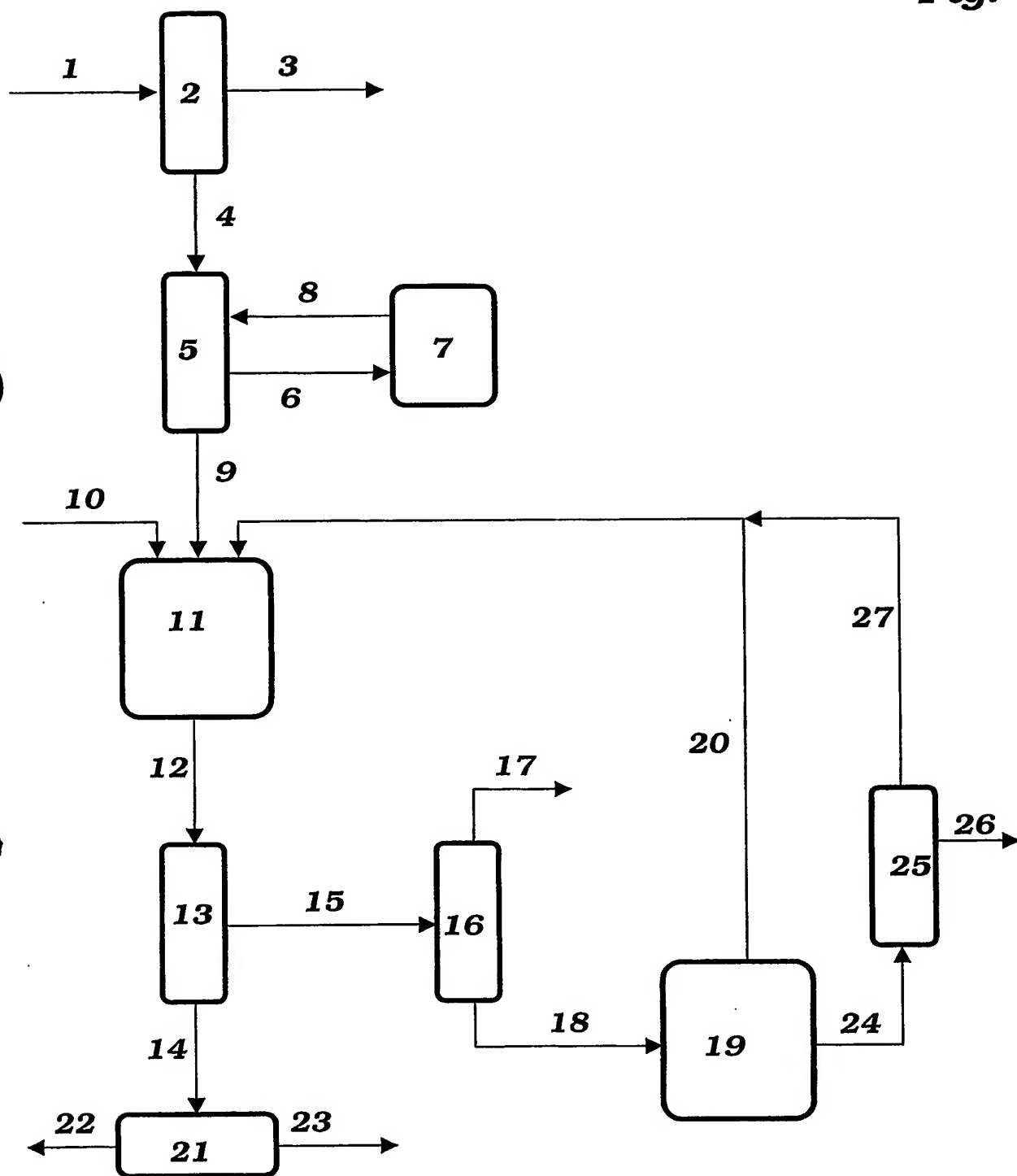


Fig. 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.